

D a s R u m i c i n.

Von **Karl v. Thann.**

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war: die Identität des Rumicins mit der von Röchleder und Heldt in der *Parmelia parietina* entdeckten Chrysophansäure zu beweisen.

Das Rumicin wurde zuerst (1831) von Buchner und Herberger¹⁾ in höchst unreinem Zustande dargestellt, und unter dem Namen „Lapathin“ beschrieben worden; sie zogen die Grindwurzel (*Radix lapathi acuti*) zuerst mit Äther, dann mit Alkohol aus, und aus dem letzteren Auszug schieden sie das Lapathin ab, welches eine so kleine Menge Rumicin enthielt, dass sie nicht einmal die höchst empfindliche Reaction desselben auf Alkalien deutlich darin erkannten.

Geiger²⁾ stellte im Jahre 1834 das von ihm benannte Rumicin, aus der Wurzel von *Rumex patientia* in reinem Zustande dar. Er bereitete ein alkoholisches Extract aus der Wurzel, welches beim Verdünnen mit Wasser einen unlöslichen Körper fallen liess. Der ätherische Auszug dieses Körpers gab beim Verdunsten einen braungelben Rückstand, der nach wiederholtem Auswaschen mit Alkohol und zuletzt mit Äther, in ein satgelbes Pulver mit einem Stich in's Grünliche (Harz) verwandelt wurde.

Aus trockener und geschälter Wurzel erhielt Geiger ein weit schöneres Rumicin, welches wie er bemerkt „gar nicht von dem früher ohne Salpetersäure u. s. w. erhaltenen Rhabarbarin“ (aus der Rhabarberwurzel) „durch das Auge zu unterscheiden war; auch verhielt es sich chemisch ganz so wie jenes“. — Später reinigte er das Rumicin durch Digestion mit Salpetersäure und mit Bleioxydhydrat in ätherischer Lösung, das auf diese Weise erhaltene Rumicin

¹⁾ Vergl. chem. Unters. der moscov. Rhabarber und der Grindwurzel mit Rücksicht auf die chem. Constit. der Berberitzenwurzel v. A. Buchner und Dr. J. E. Herberger (1831) in Buchner's Rep. XXXVIII, S. 337 — 360.

²⁾ Geiger (1834) Ann. d. Pharm. Bd. IX. p. 304.

war, sagt Geiger, von prachtvoller hochgelber Farbe, mit vielen krystallinischen Theilchen.

Aus *Rumex obtusifolius* gewann Geiger auch Rumicin, und bemerkt dabei, dass darin sehr wenig enthalten ist. — Geiger ist daher der wahre Entdecker des Rumicins, der gleich bei der ersten Darstellung desselben auf die nahe Verwandtheit oder wahrscheinliche Identität mit dem Rhabarbarin ¹⁾ aufmerksam machte.

Im Jahre 1841 untersuchte Riegel die Wurzel von *Rumex obtusifolius* ²⁾ und erhielt aus derselben, nach verschiedenen Methoden, unter anderen auch nach der von Geiger, und nach der von Vaudin (letzterer hatte seine Methode zur Darstellung des Rheins empfohlen) Rumicin in ziemlich reinem Zustande. Zuletzt stellte er aus dem ätherischen Auszug der Wurzel das Rumicin dar, wie Brandes die Darstellung des Rhabarbargelbes vorgeschlagen hat. — Den ätherischen Auszug hatte er abdestillirt und die im Rückstande abgeschiedene körnigkrystallinische gelbbraune Masse abfiltrirt, dann aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

Die letztere Methode befolgte ich auch im Wesentlichen zur Darstellung des Rumicins welches zu meinen Analysen diente, nur hatte ich zur weiteren Reinigung einen anderen Weg eingeschlagen, da ich nach der Methode von Riegel die Substanz nur sehr unrein erhalten konnte.

Die grüblieh zerstoßenen Wurzeln von *Rumex obtusifolius* (*Radix lapathi acuti* der Officinen) wurden in einem Verdrängungsapparate mit wasserfreiem Äther ausgezogen, die vereinigten Auszüge im Wasserbade, bis auf einen geringen Rückstand abdestillirt. Beim Erkalten schied sich aus diesem eine dunkelgelbbraune Masse aus, welche abfiltrirt und mit wenig Äther abgospült, dann zwischen mehreren Lagen Filtrirpapier getrocknet worden ist. Nach dem Trocknen kochte ich sie mit 90 % Alkohol und filtrirte; auf dem Filter blieb ein dunkelbrauner Körper zurück, während aus dem heißen Filtrat nach dem Erkalten eine schmutzig grüngelbe körnige Masse sich ausgeschieden hatte, welche auch nach mehrmaligen Auflösen und Abscheiden aus Alkohol grünlich geblieben ist, und nur

¹⁾ Das Rhabarbarin von Geiger ist nach den schönen Untersuchungen von Schloßberger und Doeppling identisch mit der Chrysophansäure (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 196, 1844).

²⁾ Jahrbuch für prakt. Pharm. Bd. IV, S. 72 ff und S. 129 ff.

Spuren von Krystallisation zeigte. — Da auf diese Weise die Entfernung des grünen Harzes nicht gelang, fällte ich die alkoholische Lösung der Substanz mit vielem Wasser, filtrirte den flockigen gelben Niederschlag ab, und löste ihn nach dem Trocknen wieder in 90% Weingeist, wo eine geringe Menge eines braunen Körpers unlöslich zurückgeblieben ist. Diese Operation wurde zweimal wiederholt, allein die Substanz war noch immer unrein.

Die letzte Reinigung nahm ich nach dem Verfahren von Rochleder und Heldt, welches sie in ihrer schönen Untersuchung über die Flechtenstoffe ¹⁾ angewendet haben, vor.

Die Substanz wurde demgemäss mit einem Gemische von Ammoniak und schwachen Weingeist behandelt, die filtrirte Lösung mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure neutralisirt, der gelbe Niederschlag mit Wasser vollständig ausgewaschen, und dieselbe Operation wiederholt; der zum letzten Male erhaltene Niederschlag getrocknet und aus Alkohol krystallisirt; die abgeschiedene krystallinische Masse wurde wieder in Äther gelöst, die Lösung in einem lose bedeckten Glase stehen gelassen, wo nach dem Verdunsten des Äthers das Rumicin langsam herauskrystallisirte.

Das so erhaltene Rumicin stellte eine hellgoldbraune, metallisch glänzende krystallinische Masse dar, welche sich unter dem Mikroskope in deutlichen gelben durchsichtigen Prismen zerlegte, die dem monoklinödrischen Systeme anzugehören scheinen und im reflectirten Lichte eine goldgelbe Farbe zeigen. — Bei einer Krystallisation durch Abkühlen aus heissem Alkohol erhielt ich das Rumicin (leider nur in sehr geringer Menge) als eine rein gelbe, goldglänzende krystallinische Masse. Die früher erwähnte hellgoldbraune krystallinische Masse wurde der Analyse unterzogen.

I. 0·254 Gr. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und Sauerstoff 0·6482 Gr. Kohlensäure und 0·0998 Gr. Wasser.

II. 0·125 Gr. Substanz gaben, auf dieselbe Art verbrannt, 0·3192 Gr. Kohlensäure und 0·0517 Gr. Wasser.

Diese Resultate stimmen mit der von Gerhardt für die Chrysophansäure vorgeschlagenen Formel $C_{14}H_{10}O_4$ ²⁾ überein.

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVII, S. 1 (1843).

²⁾ Traité de Chimie organique, p. Ch. Gerhardt, III, p. 788.

	Theorie	Versuch	
		I.	II.
$C_{14} =$	168	69·42	69·59 — 69·64
$H_{10} =$	10	4·13	4·36 — 4·59
$O_3 =$	64	26·45	. . .
	242	100·00	

Man sieht, dass meine Substanz noch mit einem kohlenstoffreicheren oder sauerstoffärmeren Körper in geringer Menge verunreinigt war, was auch durch die dunklere Farbe meiner Substanz angedeutet wird: ich konnte sie leider nicht weiter reinigen, denn bei der Reinigung derselben ging so viel verloren, dass ich nur die zu den obigen Analysen eben hinreichende Menge ¹⁾ gewinnen konnte.

Rochleder und Heldt ²⁾ stellten im Jahre 1853 für die Chrysophansäure die empirische Formel $C_{10}H_8O_3$ auf, indem sie alle ihre Berechnungen mit dem damals geltenden Atomgewichte des Kohlenstoffs 75·85, O=100 (jetzt 75·00) ausführten, dieselbe Formel nahmen im Jahre 1844 Schlossberger und Doeppling ³⁾ für die Chrysophansäure aus der Rhabarberwurzel an, weil ihre analytischen Resultate mit denen von Rochleder und Heldt gut übereinstimmten.

Gerhard ⁴⁾ hat 10 Jahre später (1854) bei der Herausgabe seines Lehrbuches der org. Chemie diese Berechnungen mit dem berichtigten Atomgewichte des Kohlenstoffs C=6 wenn H=i (oder = C₂ = 12) wiederholt, und aus den erhaltenen Procenten leitete er die obige empirische Formel als die wahrscheinlichere für die Chrysophansäure ab.

	Gefunden von		Berechnet nach	
	Rochleder u. Heldt.	Schloss. u. Doep.	$C_{10}H_8O_3$	$C_{14}H_{10}O_4$
C =	67·96 — 68·10	68·12	68·12	69·42
H =	4·36 — 4·59	4·24	4·54	4·13
O =	27·34	26·45
			100·00	100·00

¹⁾ Aus 3—4 Pfund Wurzeln.

²⁾ Ann. d. Chem. und Pharm. XLVIII, S. 13.

³⁾ Ann. d. Chem. und Pharm. L, S. 215 und 216.

⁴⁾ a. d. o. a. O.

Die Verbrennungen von Rochleder sind mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas, die von Schlossberger mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt worden.

Bedenkt man, dass die Methoden der organischen Elementaranalyse vor 15 Jahren unvollständiger waren, und speciell dass man bei Verbrennungen mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas (so viel ich weiss) nach dem Liebig'schen Kaliapparate gewogene Röhren mit festem Kalihydrat nicht angewendet hat, während es jetzt bekannt ist, dass eine solche Röhre bei der Verbrennung mit Sauerstoff um 8—12 Milligrammen zunimmt (die Zunahme rührt von den Wasserdämpfen aus dem Kaliapparate her), so ist es einleuchtend, warum die sonst so gut übereinstimmenden Analysen von Rochleder und von Schlossberger von der Gerhardt'schen Berechnung in Bezug auf den Kohlenstoff zu niedrig ausgefallen sind.

Nimmt man als die durchschnittliche Zunahme des Kalirohrs 10 Milligrammen an ($\frac{8+12}{2}=10$), addirt diese zu der von Rochleder und von Schlossberger gefundenen Kohlensäure, und berechnet aus ihren Daten die Kohlenstoffprocente, so hat man:

$$C = \begin{array}{ccccccc} & \text{Rochleder u. Heldt} & & \text{Schlossb. u. D.} & & \text{C}_{14}\text{N}_{10}\text{O}_4 & \\ & \underbrace{\hspace{2cm}} & & & & & \\ C = & 69\cdot13 & - & 69\cdot11 & - & 69\cdot13 & - & 69\cdot42 \text{ \%} \end{array}$$

aus welchen die schöne Übereinstimmung dieser Analyse unter einander und mit der Gerhardt'schen Formel hervorgeht.

Diese Folgerungen sind aber natürlich nur dann richtig, wenn die obigen Analysen wirklich ohne Kaliröhren ausgeführt worden sind.

Ich habe meine beiden Analysen mit Kaliröhren gemacht, und leitete das Sauerstoffgas zu Ende der Verbrennung aus dem Gasometer, zuerst durch zwei grosse Uförmige Kaliröhren und zwei eben solchen Chlorealciumröhren.

Berechnet man den Kohlenstoff aus meiner Analyse I, bei welcher beinahe dieselbe Menge Substanz, wie Rochleder und Schlossberger angewendet haben, verbrannt worden ist, mit Abzug des Kalirohrs (welches in diesem Falle 13 Milligramm betrug), so bekommt man 68·20 % C, der mit dem von Rochleder (67·96—68·10 %) und dem von Schlossberger (68·12 %) gefundenen nahe übereinstimmt; dieser Umstand scheint darauf hinzudeuten, dass meine Vermuthung richtig ist.

Vergleicht man diese berichtigten Resultate mit denen meiner Analysen und der Gerhardt'schen Formel, so stellt es sich heraus, dass das Rumicin mit der Chrysophansäure eine gleiche empirische Formel $C_{14}H_{10}O_4$ hat.

		Rochl. u. Heldt		Schlos. u. D.	meine Analy.		Mittel,	berechnet
								$C_{14}H_{10}O_4$
C_{14} =	168	69·13	69·11	69·15	69·59	69·64	69·32	69·42
H_{10} =	10	4·56	4·59	4·24	4·36	4·59	4·46	4·12
O_4 =	64	26·45
	242							100·00

Mit der Erhöhung des Atomgewichtes ¹⁾ und des Kohlenstoffgehaltes der Chrysophansäure steht auch die schwere Verbrennlichkeit derselben im Einklange. Eine Atomgewichtsbestimmung gelang den oft erwähnten Verfassern nicht, denn die Säure bildet eben ihres hohen Atomgewichtes wegen sehr unbeständige Verbindungen.

Dass das Rumicin mit der Chrysophansäure nicht nur eine gleiche procentische Zusammensetzung hat, sondern damit auch identisch sei, beweist sein Verhalten gegen Agentien.

Das Rumicin ist in kaltem Wasser ausserordentlich schwer löslich, leichter in Äther und noch mehr in starkem Alkohol. Beim Erhitzen auf ein Platinblech schmilzt es und stösst intensiv gelb gefärbte Dämpfe aus, während ein Theil in Gestalt einer blasigen Kohle zurückbleibt, welche beim stärkeren Erhitzen ohne Rückstand verbrennt; macht man denselben Versuch in einer Proberöhre, so beschlägt sich der kältere Theil derselben mit einem gelben Aufflug, der unter dem Mikroskop goldglänzend und krystallinisch erscheint ²⁾. In concentrischer Schwefelsäure löst es sich mit intensiv rother Farbe auf und fällt beim Verdünnen in gelben voluminösen Flocken wieder heraus. In Alkalien löst es sich sehr leicht, mit prachtvoller dunkelrother Farbe (in Kali bedeutend leichter als in Ammoniak), aus diesen Lösungen wird es durch Säuren unverändert in gelben Flocken gefällt. Die Lösung in Kali wird beim Abdampfen violblau und dunkler. Kali ist das beste Reagens auf Rumicin. Die ammoniakalische

¹⁾ Wenn $C \equiv 6$ von $C_{20}H_8O_6$ auf $C_{28}H_{10}O_8$.

²⁾ Das Rumicin scheint auch mit den Alkoholdämpfen sich in geringer Menge zu verflüchtigen, denn das Destillat bei der Bereitung wurde durch Ätzkali immer schwach-rosenroth gefärbt.

Lösung gibt mit neutr. essigsauerm Bleioxyd einen lilafarbenen, mit Alaun einen schönen rosenrothen Niederschlag.

Die alkoholische Lösung des Rumicins gibt mit einer alkoholischen Lösung von basisch-essigsauerm Bleioxyd einen röthlich weissen Niederschlag (mit neutr. essigsauerm Blei gar keinen), der beim Kochen mit Wasser in einen rosenrothen Niederschlag übergeht. Mit essigsauerm Kupferoxyd in Alkohol gibt es einen schwarzgrünen Niederschlag, der beim Verdünnen und vorsichtigen Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak in einen voluminösen tiefblauen (von Kupferoxydhydrat sehr verschiedenen) Niederschlag verwandelt wird und im Überschusse von Ammoniak mit violblauer Farbe löslich ist.

Die Reactionen der Chrysophansäure stimmen mit den erwähnten vollkommen überein.

Ausser der oben angeführten Darstellungsweise versuchte ich noch Rumicin nach der vor einigen Jahren von Rochleder¹⁾ zur Darstellung der Chrysophansäure empfohlenen Methode darzustellen; allein die Lösung des Kalis in wasserhaltigem Alkohol zieht aus der Wurzel neben der sehr geringen Menge des Rumicins so viel andere Stoffe aus, dass die spätere Reinigung mit ebenso viel Schwierigkeiten verbunden ist wie bei der Extraction mit Äther.

Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass das Rumicin (auch Lapathin genannt) mit der Chrysophansäure identisch ist; ich schliesse nun diese kurze Abhandlung mit dem wohlthuenden Bewusstsein, aus dem Chaos der Namen unvollständig untersuchter org. Verbindungen ein paar weggelöscht zu haben.

Es sei mir schliesslich gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Redtenbacher für den gütigen Rath, mit welchem er mir in beiden Untersuchungen bereitwillig an die Hand gegangen ist, meinen tiefsten Dank abzustatten.

¹⁾ Chemische Notizen, Sitzungsber. d. kais. Akademie, mathem.-naturw. Cl. Bd. XVII, S. 169.